

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-277729

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl. B41M 5/26
 C08J 5/00
 C08J 7/00
 C08K 3/04
 C08L 33/04
 C08L 51/04

(21)Application number : 2000-100625

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 03.04.2000

(72)Inventor : TANAKA SHUSUKE
 MITSUI SATOSHI
 KITANO KOZO

(54) RESIN COMPOSITION FOR LASER MARKING ON REAR FACE AND RESIN MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molded product wherein a marking part which is excellent in a recycling property, a visibility for a laser marking part and smoothness of a body cut face, and presents a pitch-black property having a deepness (high-class feeling) which abounds in a design property, appears.

SOLUTION: A resin composition for laser marking on a rear face of 5-40 g/10 min in MRA is provided by blending carbon black in a thermoplastic resin comprising a rubber containing graft copolymer provided by graft polymerising an unsaturated alkyl ester carbonate monomer, an aromatic vinyl monomer and the like, and an unsaturated alkyl ester carbonate copolymer provided by polymerizing the unsaturated alkyl ester carbonate monomer, the aromatic vinyl monomer and the like, under presence of a rubbery monomer. A laser-marked resin molded product is provided wherein a marked part by laser beams is formed in a specific shaped mirror image on a rear face side to a body cut face of the molded product from the composition.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A resin composite for rear-face laser marking characterized by comprising the following whose MFRs (conditions of 220 ** and 98N load) 0.0001 to carbon black (C1) 0.01 weight section is blended to 100 weight sections of thermoplastics, and are 5-40g / 10min.

Under existence of the gum polymer (a) 20 - 80 weight sections, 50 to 90 weight % of unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system monomers (b), The rubber-containing graft copolymer (A1) 20 which carries out the graft polymerization of the monomeric mixture 80 which consists of 10 to 50 weight % of aromatic vinyl system monomers (c), and 0 to 20 weight % of vinyl cyanide system monomers (d) - the 20 weight sections - 60 weight sections. 50 to 90 weight % of unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system monomers (b), The unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1) 80 which polymerizes a monomeric mixture which consists of 10 to 50 weight % of aromatic vinyl system monomers (c), and 0 to 20 weight % of vinyl cyanide system monomers (d) - 40 weight sections.

[Claim 2]The resin composite for rear-face laser marking according to claim 1 whose total light transmittance is not less than 30%.

[Claim 3]A resin-molding object for rear-face laser marking which fabricates the resin composite according to claim 1 or 2.

[Claim 4]A resin-molding article by which laser marking was carried out, wherein a mark part by laser-beams exposure is formed in a resin-molding article which fabricates the resin composite according to claim 1 or 2 in form of a mirror image of prescribed shape at the rear-face side to an appearance surface of mold goods and prescribed shape is visually recognized from the appearance surface side.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the resin composite for rear-face laser marking, or improvement of mold goods by which laser marking was carried out. In more detail Recycling efficiency and the visibility of a part by which laser marking was carried out, And the mark part which presents jet black nature (high grade feeling) with the depth which was excellent in the smooth nature of an appearance surface, and was rich in design nature is formed, It is related with the resin-molding article which can take the remarkably wide laser-beams exposure condition width at the time of marking which carries out black coloring and by which laser marking was carried out, or the resin composite for it.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a method of printing or displaying on a thermoplastic resin molded article, the method of sticking the method by various printings of silk printing, TAMPO printing, etc., the printed film, or a seal has been conventionally carried out to the center. However, recent years come, and from problems, such as recycling efficiency and display cost, since printing by laser beams can carry out simple and efficiently, attention is attracted. The high appearance of the appearance nearby design nature of the various products which consist of thermoplastic resin molded articles is searched for, and the products which consist of a transparent or translucent thermoplastic resin molded article are increasing in number.

[0003]How to blend carbon black or graphite into material as the technical method of these laser marking, for example (JP,S57-116620,A), (Meta) The suitable constituent for laser marking, such as the method (JP,H8-112968,A) of blending the copolymer which consists of an acrylic ester system monomer and a vinyl system monomer to rubber content styrene resin, is proposed.

[0004]As a method of performing visually the decoration in which cognition is possible to the mold goods which consist of transparent or translucent resin, For example, the method of removing a decoration coating layer selectively by laser beam exposure, and forming a punching part, after forming a decoration coating layer in the whole rear face of a decoration part (JP,S64-58377,B), The coloring layer which may absorb a laser beam is formed in the rear face of the main part of mold goods, and laser marking methods, such as the method (JP,S64-58529,B) of irradiating a coloring layer with laser beams and carrying out combustion removing to it selectively, are also proposed.

[0005]

[Problem to be solved by the invention]However, when black laser marking is performed to the appearance surface side of mold goods, such as a keytop fabricated with the material which blended carbon black, there is a problem on which a marking part wears out easily. Since a laser irradiation part foams to the copolymer which consists of an acrylic ester (meta) system monomer and a vinyl system monomer and it colors in it white by the method of blending to rubber content styrene resin, there is a problem that it is difficult to form a black mark part. In performing black marking to transparent mold goods, the problem that it is dramatically difficult and the laser-beams exposure condition width at the time of marking which carries out black coloring is still very narrower has also reconciled the smooth nature on the surface of marking, and the jet black nature of a marking portion.

[0006]When a decoration coating layer was applied to transparent resin mold goods, it was dramatically difficult to classify a transparent resin mold-goods portion and a decoration coating layer, and there was a problem in recycling efficiency. When laser beams removed a decoration

coating layer, only the decoration coating layer was removed, and laser-beams exposure conditions needed to be adjusted so that the corrosion of laser beams might not attain to the transparent resin mold goods of the main part of mold goods.

[0007]then, a feeling of jet black which this invention solves the above-mentioned problem at, and is excellent in recycling efficiency, the visibility of the part by which laser marking was carried out, and the smooth nature of an appearance surface, and is deep -- it primarily aims to provide the mold goods which clear black marking appeared.

[0008]

[Means for solving problem]As opposed to the thermoplastic resin molded article which comprises specific thermoplastics for achievement of the above-mentioned purpose, Making the form used as the mirror image of the prescribed shape made into the purpose from the back side of an appearance surface appear by the exposure of laser beams, It excels in abrasion resistance, can be considered as marking which presents deep jet black nature (high grade feeling), finds out that the remarkably wide laser-beams exposure condition width at the time of marking which carries out black coloring can be taken further, and came to make this invention.

[0009]Namely, the resin composite for rear-face laser marking of this invention, Under existence of the gum polymer (a) 20 - 80 weight sections, 50 to 90 weight % of unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system monomers (b), The rubber-containing graft copolymer (A1) 20 which carries out the graft polymerization of the monomeric mixture 80 which consists of 10 to 50 weight % of aromatic vinyl system monomers (c), and 0 to 20 weight % of vinyl cyanide system monomers (d) - the 20 weight sections - 60 weight sections, 50 to 90 weight % of unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system monomers (b), As opposed to 100 weight sections of the thermoplastics which consists of the unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1) 80 which polymerizes the monomeric mixture which consists of 10 to 50 weight % of aromatic vinyl system monomers (c), and 0 to 20 weight % of vinyl cyanide system monomers (d) - 40 weight sections, 0.0001 to carbon black (C1) 0.01 weight section is blended, and it is characterized by MFRs (conditions of 220 ** and 98N load) being 5-40g / 10min.

[0010]The resin-molding article in which laser marking of this invention was carried out, It is a thermoplastic resin molded article produced by fabricating the above-mentioned resin composite, and the mark part by laser-beams exposure is formed in the rear-face side to the appearance surface of mold goods in the form of the mirror image of prescribed shape, and prescribed shape is visually recognized from the appearance surface side.

[0011]

[Mode for carrying out the invention]An embodiment of the invention is described below.

[0012]As a gum polymer (a) used for the rubber-containing graft copolymer (A1) used by this invention, Are diene system rubber, acrylic rubber, ethylene system rubber, etc., and specifically Polybutadiene, Poly (butadiene styrene), poly (butadiene acrylonitrile), Polyisoprene, poly (butadiene butyl acrylate), poly (butadiene methyl methacrylate), Poly (acrylic acid butyl-methyl methacrylate), poly (butadiene ethyl acrylate), ethylene-propylene rubber, ethylene-propylene-diene rubber, poly (ethylene-isoprene), poly (ethylene-methyl acrylate), etc. are mentioned.

[0013]These gum polymers are used with one sort or two sorts or more of mixtures.

Polybutadiene, poly (butadiene styrene), poly (butadiene acrylonitrile), and ethylene-propylene rubber are preferably used in respect of shock resistance among these gum polymers.

[0014]As an unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system monomer (b) used for the rubber-containing graft copolymer (A1) and unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1) in this invention, Acrylic ester and/or methacrylic acid ester with the alkyl group or substituted alkyl group of the carbon numbers 1-6 are preferred, On the concrete target which can use one sort or two sorts or more. (Meta) Methyl acrylate, ethyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) n-propyl, (Meta) Although acrylic acid n-butyl, acrylic acid (meta) t-butyl, acrylic acid (meta) n-hexyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, acrylic acid (meta) chloromethyl, acrylic acid 2-chloroethyl, etc. are mentioned, Methyl methacrylate can use it preferably especially.

[0015]As an example of the rubber-containing graft copolymer (A1) in this invention, and the aromatic vinyl system monomer (c) used for an unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1), Styrene, alpha-methylstyrene, orthomethylstyrene, PARAME chill styrene, Paller t-butylstyrene, halogenation styrene, etc. are mentioned, and one sort or two sorts or more can be used. Styrene and alpha-methylstyrene are styrene desirable still more preferably especially.

[0016]As an example of the rubber-containing graft copolymer (A1) in this invention, and the

vinyl cyanide system monomer (d) used for an unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1), acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. are mentioned and one sort or two sorts or more can be used. Acrylonitrile is especially preferred in respect of shock resistance.

[0017]The content of the gum polymer (a) in a rubber-containing graft copolymer (A1) needs to be 20 – 80 weight section. If shock resistance is inferior in their being less than 20 weight sections and 80 weight sections are exceeded, dispersibility will fall and formed product appearance will worsen. 30 to 70 weight section is especially preferred.

[0018]The rate of the unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system monomer (b) in the monomeric mixture in a rubber-containing graft copolymer (A1) needs to be 50 to 90 weight %. If transparency is inferior in it being less than 50 weight % and 90 weight % is exceeded, dispersibility will fall and formed product appearance will worsen. 60 to 80 weight % is especially preferred. The rate of the aromatic vinyl system monomer (c) in the monomeric mixture in a rubber-containing graft copolymer (A1) needs to be 10 to 50 weight %. Dispersibility falls that it is less than 10 weight %, formed product appearance is bad, and transparency is inferior when 50 weight % is exceeded. 20 to 40 weight % is especially preferred. The rate of the vinyl cyanide system monomer (d) in the monomeric mixture in a rubber-containing graft copolymer (A1) needs to be 0 to 20 weight %. If 20 weight % is exceeded, the appearance of mold goods will worsen. 0 to 10 weight % is especially preferred.

[0019]The unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1) in this invention, It is a copolymer which polymerizes the monomeric mixture which consists of 50 to 90 weight % of unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system monomers (b), 10 to 50 weight % of aromatic vinyl system monomers (c), and 0 to 20 weight % of vinyl cyanide system monomers (d). If transparency is inferior in an unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system monomer (b) being less than 50 weight % and 90 weight % is exceeded, dispersibility will fall and formed product appearance will worsen. Dispersibility falls that an aromatic vinyl system monomer (c) is less than 10 weight %, formed product appearance is bad, and transparency is inferior when 50 weight % is exceeded. If a vinyl cyanide system monomer (d) exceeds 20 weight %, the appearance of mold goods will worsen. Especially, it is a copolymer from the monomeric mixture which consists of 60 to 80 weight % of unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system monomers (b), 20 to 40 weight % of aromatic vinyl system monomers (c), and 0 to 10 weight % of vinyl cyanide system monomers (d).

[0020]The thermoplastic resin composition of this invention 20 to rubber-containing graft copolymer (A1) 60 weight section, It comes to blend carbon black (C1) 0.0001 to 0.01 weight section to 100 weight sections of the resin [(A1) + (B1)] which consists of 80 to unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1) 40 weight section. A rubber-containing graft copolymer (A1) is less than 20 weight sections, and if an unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1) exceeds 80 weight sections, shock resistance will fall, A rubber-containing graft copolymer (A1) exceeds 60 weight sections, and mobility falls that an unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1) is less than 40 weight sections, and a moldability is inferior.

[0021]Marking nature falls that carbon black (C1) is less than 0.0001 weight sections, and the visibility of the mark part seen from the appearance surface side worsens. It becomes difficult for transparency to fall, if 0.01 weight sections are exceeded, and to recognize a mark part visually from the appearance surface side. Although there is no limitation in particular in this invention as carbon black (C1), thermal black, furnace black, channel black, etc. are mentioned. It is more preferred that mean particle diameter uses a not less than 50-nm thing in respect of the transparency of mold goods.

[0022]The thermoplastic resin composition of this invention requires that MFRs (conditions of 220 ** and 98N load) should be 5–40g / 10min. The appearance of mold goods is bad in MFR being 5g/less than 10 min, and a moldability is inferior. If MFR exceeds 40g / 10min, shock resistance will worsen.

[0023]In order to consider it as the predetermined level which described MFR of this resin composite above, Adjustment of resin composition, such as carrying out the presentation in the above-mentioned thermoplastic resin composition within the limits of 20 to rubber-containing graft copolymer (A1) 60 weight section and 80 to unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1) 40 weight section (however, 1= A1+B100 weight section), can attain.

[0024]In this invention, to thermoplastics (D1), if needed The usual additive agent, For example,

phenolic antioxidants, such as 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 4, and 4'-butylidene-screw (3-methyl-6-tert-butylphenol), Tris (mixed ** mono- ***** dinonylphenyl) phosphite, Phosphorus system antioxidants, such as diphenyl isodecyl phosphite, dilauryl CHIOJI pro pinnate, dimyristyl CHIOJIPURO pinnate JIASUTERIARUCHIOJIPURO -- which pinnate sulfur system antioxidant. Ultraviolet ray absorbents, such as 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone and 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazol, Colorant, such as lubricant, such as sprays for preventing static electricity, such as light stabilizer, such as a screw (2, 2, 6, 6, - tetramethyl 4-piperidinyl), hydroxyl alkylamine, and a sulfonate, ethylene-bis-stearylamine, and metallic soap, and organic dye, etc. can be added.

[0025] There is no limitation in particular in the copolymer (A1) used by this invention, and the manufacturing method of (B1), and it can manufacture by the emulsion polymerization method, the suspension polymerization method, the mass polymerization method, the solution polymerization method, and the polymerizing method by those combination. As a denaturation means by a gum polymer, the method of carrying out the graft polymerization of the monomer which forms a resin phase by emulsion polymerization method, emulsification-suspension polymerization method, a mass polymerization method, etc. is adopted mainly under existence of gum. Under the present circumstances, from a viewpoint of a mechanical property, as for a graft rate, it is preferred that it is 15 to 100%, and it is 20 to 70% more preferably.

[0026] When blending various additive agents with thermoplastics in this invention and manufacturing a thermoplastic resin composition, adoption **** is good in usual various methods, such as carrying out melt kneading with a Banbury mixer, a roll and a monopodium, or a multi-screw extruder.

[0027] The thermoplastic resin composition used by this invention is what has the transparency which the form of the character of a mark part, a figure, etc. given to the rear-face side of mold goods can recognize visually from the appearance surface side. It is preferred that the total light transmittance specifically measured with mold goods with a thickness of 1 mm which consists of the resin composite concerned is not less than 30%, and not less than 50 more% is more preferred. Since the transparency of mold goods is remarkably inferior in the total light transmittance measured with the thickness of 1 mm of mold goods being less than 30%, it becomes difficult to recognize a mark part visually from the appearance surface side.

[0028] The object for rear-face laser marking made into the object of the thermoplastic resin composition of this invention is a use by which the mark part is formed in the rear-face side to the appearance surface of mold goods in the form of the mirror image of prescribed shape, as the prescribed shape of the mark part by laser-beams exposure is visually recognized from the appearance surface side.

[0029] If the thermoplastic resin molded articles made into the object of this invention are mold goods which can carry out laser marking to the mold-goods rear-face side, limitation in particular will not be carried out, but. The application to the parts as which smooth nature is required of an appearance surface, the parts as which excelling in the visibility of a display is required, parts to add the high ornament of design nature to, etc. is preferred.

[0030] For example, a car navigator, a car audio, and the parts for a display / operation of the operation flannel of a car air-conditioner, The parts for a display of an instrument panel, the parts for a display of a shift lever, The case of several kinds of automobile interior parts, such as a center cover of a steering, and a home video game machine, Build in the internal electrical power source of the parts for operation, the soft part for game machines and a vehicle, a robot, etc., and Movable, And/or, several kinds of toy parts, such as an object for an ornament, parts for a display, etc. of a portable toy which display and/or emit light to the parts for an ornament of the toy which emits light, and a liquid crystal display, Audio equipment, such as a radio cassette recorder, a compact disk, a mini disc, and a component stereo, Electronic Image Devices Division, such as a videocassette recorder digital video disk player and a laser disc player, And parts for a display, such as a vacuum cleaner, an electric rice-cooker, an electric refrigerator, an electric washing machine, and a microwave oven, Several kinds of consumer-electronics parts, such as parts for operation, parts for an ornament, an object for storage, and/or covering for protection, Actuating parts, such as a display and a decorative lamp on the indicator lamp on various accessories, such as feather of a pachinko machine, a tulip, an attacker, Clune, and a liquid crystal display, and the pachinko face of a board and a decorative panel, and a pachinko frame and a decorative panel top plate, a lower dish, and a handle, the

case of a rotary drum type game machine, a decorative panel, Various pachinko machines, such as a display and a decorative lamp, and actuating parts, and rotary drum type game machine parts, CD-ROM, a compact disk, a digital videodisc, a mini disc, The case which stores a memory stick, memory card, the various software for games (especially CD-ROM for games), etc., Various outboard recorders and the trays of those, such as a personal computer, a notebook sized personal computer, a DVD drive, and a CD drive, A liquid crystal display, an external speaker system, a scanner printer, Several kinds of personal computer associated parts, such as parts for an ornament of the Internet modem, and parts for part operation for a display, Room interior design article parts, such as several kinds of office-automation-equipment parts, such as a copy machine, a facsimile, a printer, a shredder, a telephone, a cellular phone, a word processor, parts for a display of various office supplies, parts for operation, and parts for an ornament, and a lamp ornament for indoor decoration, etc. are mentioned.

[0031]Although the thickness in particular of the portion which attaches a laser mark in mold goods is not limited, as for mold-goods thickness, it is preferred that it is 3 mm or less in order to obtain a deep feeling of jet black (high grade feeling) when transparency and a mark part are seen from an appearance surface, and its mold-goods thickness of 1 mm or less is more preferred.

[0032]The thermoplastic resin molded article in which laser marking of this invention was carried out, In order to improve visibility and design nature more, include in the product of the structure where a light source is allocated in the inside side of the resin-molding article to which the mark was given, and it is made for the light irradiated from a light source to pass from the rear-face side of a resin-molding article with a laser mark to an appearance surface, It is preferred that prescribed shape considers it as the structure which is easy to be recognized visually from the appearance surface side. A light emitting diode is preferred, as the light source, it is preferred to use further two or more kinds of luminescence DAODO from which luminescence differs in order to improve visibility and design nature more, and application on the parts for a display, the parts for operation, and the parts for an ornament is preferred.

[0033]What is necessary is to fabricate the thermoplastic resin molded article of this invention by the usual method used for thermoplastics shaping of injection moulding, extrusion molding, blow molding, vacuum forming, compression molding, gas assistant shaping, etc., and just to manufacture it, and it is not restricted in particular.

[0034]The mold goods in which prescribed shape is visually recognized from the appearance surface side can be manufactured by irradiating the thermoplastic resin molded article of this invention with laser beams so that the mark part of the form of the mirror image of prescribed shape may be formed in the rear-face side corresponding to the appearance surface.

[0035]What is necessary is just to perform the method of the laser-beams exposure by the usual method, and it can be printed with Nd:YAG laser marker (laser-beams wavelength of 1064 nm) etc. Using Nd:YAG laser marker (product [made by electrox] "Scriba2"), specifically with laser beams with a wavelength of 1064 nm. Marking can be performed by 50 to 100% (100%=17W) of a laser output, and the mark part by laser marking can manufacture the mold goods concerned formed in the rear-face side.

[0036]The prescribed shape given to the resin-molding article of this invention by laser marking, It may be the positive type display which carries out a laser beam exposure to the portion of the form of the character which it is going to display, a figure, etc. as it is, and is made into a mark part, and may be the negative-mold display which carries out a laser beam exposure and makes a mark part the surrounding portion except shaped parts which it is going to display conversely, such as a character and a figure. This positive type and a negative mold mean the same image as the positive in a photograph, and a negative, respectively, and a character, a figure, etc. which are considered as display use are visually recognized as opaque black form with a positive type, and it is visually recognized in a negative mold as a bright portion by which light was penetrated.

[0037][Measuring method of physical properties] The following of the measuring method of the characteristic about the thermoplastics (D1) of this invention is carried out.

[0038](1) Shock resistance (Izod impact strength)

The specimen was created with the injection molding machine from the thermoplastic resin composition, and it measured according to ASTM D256 (a 12.7-mm notch, 23 **). Izod impact strength is 50 J/m. The defect (x) and the thing of 50 or more J/m were made into fitness (O) for the thing of the following.

[0039](2) Mobility (MFR)

According to ISO 1133, it measured on condition of 220 ** and 98N load. The thing of a defect (x), 5 – 40g / 10min was made into fitness (O) for the thing exceeding 5g/less than 10 min, and 40g / 10min.

[0040](3) Total light transmittance (transparency)

The corner guard (80mm by 80mm x thickness of 1 mm) was created with the injection molding machine from the thermoplastic resin composition, and the total light transmittance (%) of the thickness direction of the corner guard concerned was measured by Direct reading Hazemeter Made from an Oriental energy machine.

[0041](4) The corner guard (80mm by 80mm x thickness of 1 mm) was created with the injection molding machine from the visibility thermoplastics (D1) of the laser marking part. Next, to the rear-face side of the mold goods concerned, Nd:YAG laser (made by electrox "Scriba2") was used, and the form (form of the mirror image of the character of "TORAY" of the alphabet) of the mirror image of prescribed shape was printed with laser beams. At this time, what observed visually the mark part seen from the appearance surface side, and has distinguished the printed character was made into fitness (O), and what was not able to be distinguished was made into the defect (x).

[0042]

[Working example]Although an working example explains this invention below, this invention is not restricted to these working examples.

[0043][-- reference example 1: -- manufacture] of a rubber-containing graft copolymer (A1-1) – to the reactor which carried out the nitrogen purge. Temperature up of the temperature in a reactor was carried out to 65 **, teaching and agitating 120 copies of pure water, 0.5 copy of grape sugar, 0.5 copy of sodium pyrophosphate, 0.005 copy of ferrous sulfate, and 50 copies (solid content conversion) of polybutadiene latex with a weight mean particle diameter of 0.2 micrometer. Continuation dropping of the mixture which consists of 36 copies of methyl methacrylate, 12 copies of styrene, two copies of acrylonitrile, and 0.3 copy of t-dodecyl mercaptan by considering the time of an internal temperature amounting to 65 ** as a polymerization start was carried out over 5 hours. Continuation dropping of the solution which consists of 0.25 copy of cumene hydroperoxide, 2.5 copies of oleic acid potassium, and 25 copies of pure water in parallel simultaneously was carried out over 7 hours, and the reaction was completed. The obtained rubber-containing graft copolymer latex was solidified with sulfuric acid, with caustic alkali of sodium, after neutralization, it washed, filtered and dried and the rubber-containing graft copolymer (A1-1) was obtained.

[0044]The graft rate of the obtained rubber-containing graft copolymer was 45wt%. This graft rate was measured by the following method. Acetone was added to the specified quantity (m) of the graft copolymer, it flowed back for 3 hours, insoluble matter was filtered for this solution after centrifugal separation for 40 minutes in 8800r.p.m. (10000G), reduced pressure drying of this insoluble matter was carried out at 60 ** for 5 hours, weight (n) was measured, and the graft rate was computed with the following formula. Here, L (wt%) was a rubber content in a graft copolymer, and the rubber content of the copolymer obtained here was 40wt%.

a graft rate (wt%) -- = -- [-- [-- (-- n --) - (-- m --) -- x -- L --] -- / -- [-- (-- m --) -- x -- - L --] --] -- x -- 100 -- [-- 0045 --] [Manufacture of a reference example 2:unsaturated-carboxylic-acid-alkyl-ester system copolymer (B1)] Capacity by 20L. To the autoclave made from stainless steel provided with a baffle and FAUDORA type stirring wings. The solution which dissolved 0.05 copy of methyl methacrylate / acrylamide copolymer given in JP,S45-24151,B in 165 copies of ion exchange water as suspension stabilizer was stirred at 400 rpm, and nitrogen gas replaced the inside of a system. Next, the mixed solution of 72 copies of methyl methacrylate, 24 copies of styrene, four copies of acrylonitrile and 0.2 copy of t-dodecyl mercaptan, and 0.4 copy of 2,2'-azobisisobutyronitrile was added stirring the system of reaction, temperature up was carried out to 60 **, and the polymerization was started. After carrying out temperature up of the reaction temperature to 65 ** over 15 minutes, temperature up was carried out to 100 ** over 50 minutes. Henceforth, in accordance with the usual method, cooling of the system of reaction, separation of polymer, washing, and desiccation were performed, and the methyl methacrylate system copolymer (B1) was obtained.

[0046][-- reference example 3: -- manufacture] of a rubber-containing graft copolymer (A1-2) – 120 copies of pure water to the reactor which carried out the nitrogen purge, Temperature up

of the temperature in a reactor was carried out to 65 **, teaching and agitating 0.5 copy of grape sugar, 0.005 copy of 0.5 copy of sodium pyrophosphate ferrous sulfate, and 50 copies (solid content conversion) of polybutadiene latex (the diameter of a rubber particle of 0.3 micrometer, 85% of gel content). Continuation dropping of the mixture which consists of a monomer (35 copies of styrene, 15 copies of acrylonitrile) and 0.3 copy of t-dodecyl mercaptan by considering the time of an internal temperature amounting to 65 ** as a polymerization start was carried out over 5 hours. Continuation dropping of the solution which consists of 0.25 copy of cumene hydroperoxide, 2.5 copies of oleic acid potassium, and 25 copies of pure water in parallel simultaneously was carried out over 7 hours, and the reaction was completed. The obtained graft copolymer latex was solidified with sulfuric acid, with caustic alkali of sodium, after neutralization, it washed, filtered and dried and the rubber-containing graft copolymer (A1-2) was obtained.

[0047][reference example 4: Carbon black (C1)]

Carbon black whose primary mean particle diameter is 84 nm (Mitsubishi Chemical Mitsubishi carbon black #860)

[reference example 5: Organic dye (C2)]

C2-1: Yellow organic dye (the Arimoto chemical industry company make "Plast Yellow" 8000)

C2-2: Red organic dye (the Arimoto chemical industry company make "Plast Red" 8370)

C2-3: Blue organic dye (the Arimoto chemical industry company make "Plast Blue" 8520)

[0048][Working examples 1-7] After mixing colorant of each copolymer obtained by the reference examples 1-3 and the reference example 4 - five descriptions with a Henschel mixer at a rate (weight section) shown in Table 1, melt extruding and a thermoplastic resin composition were obtained with the 40 mmphi extrusion machine (made by Japanese PURAKON). The evaluation result of the obtained thermoplastic resin composition was excellent in shock resistance, mobility, and transparency as it was shown in Table 1. The corner guard (80mm by 80mm x thickness of 1 mm) was created with the injection molding machine from the obtained thermoplastic resin composition. Nd:YAG laser (made by electrox "Scriba2") was used for the rear-face side of the obtained corner guard, and the form of the mirror image of an alphabetical letter "TORAY" was printed with laser beams by 80% (100%=17W) of the laser output.

[0049]Each visibility of the mark part in the mold goods by which laser marking was carried out was excellent in visibility, the compactness of the printed character outline, and a deep feeling of jet black (high grade feeling).

[0050]

[Table 1]

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ゴム含有グラフト 共重合体 (A1)	A1-1	30	30	50	50	30	30	30
	A1-2							
不飽和カルボン酸アルキルエステル 共重合体 (B1)		70	70	50	50	70	70	70
カーボンブラック (C1)		0.0005	0.005	0.0005	0.005	0.0005	0.0005	0.0005
有機染料 (C2)	C2-1					0.01		
	C2-2						0.01	
	C2-3							0.01
全光線透過率 (%)		87	66	85	62	67	58	45
I z o d衝撃強さ (J/m)		131 ○	129 ○	172 ○	170 ○	127 ○	129 ○	126 ○
MFR (g/10min)		23 ○	22 ○	17 ○	16 ○	23 ○	24 ○	22 ○
レーザーマーキング部の視認性		○	○	○	○	○	○	○

[Comparative examples 1-3] The resin-molding article by which laser marking was carried out by creating a thermoplastic resin composition and a thermoplastic resin molded article (corner guard), and carrying out laser marking was manufactured like the working example 1 except having changed the resin composite presentation into the rate (weight section) shown in Table 2. Although the visibility of the mark part seen from the appearance surface side after laser marking was good, it is remarkable, and is bad, and mobility is remarkable, the comparative example 3 had bad shock resistance, and the comparative examples 1 and 2 had it for industrial products, as those evaluation results were shown in Table 2. [unsuitable]

[0051][Comparative examples 4 and 5] The resin-molding article by which laser marking was carried out by creating a thermoplastic resin composition and a thermoplastic resin molded article (corner guard), and carrying out laser marking was manufactured like the working example 1 except having fluctuated the addition of carbon black (C1). The visibility of the mark part seen from the appearance surface side after laser marking was good as those evaluation results were shown in Table 2, but. Marking was not performed at all for carbon black un-blending, since the amount of carbon black was superfluous, the comparative example 5 had the remarkably low transparency of mold goods, and distinction of the printing character of the mark part seen from the appearance surface side of the comparative example 4 was not completed.

[0052][Comparative examples 6 and 7] The resin-molding article by which laser marking was carried out by creating a thermoplastic resin composition and a thermoplastic resin molded article (corner guard), and carrying out laser marking was manufactured like the working examples 1 and 2 except having changed the copolymer (A1-1) into the copolymer (A1-2). Their transparency of mold goods was remarkably low, and distinction of the printing character of the mark part seen from the appearance surface side of them was not completed as those evaluation results were shown in Table 2.

[0053]

[Table 2]

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ゴム含有グラフト 共重合体 (A1)	A1-1	10		70	30	30		
	A1-2						30	30
不飽和カルボン酸アルキルエステル 共重合体 (B1)		50	100	30	70	70	70	70
カーボンブラック (C1)		0.0005	0.0005	0.0005		0.1	0.0005	0.005
有機染料 (C2)	C2-1							
	C2-2							
	C2-3							
全光線透過率 (%)		89	92	71	92	13	6	2
I z o d 衝撃強度 (J/m)		42 x	18 x	251 ○	170 ○	127 ○	185 ○	178 ○
MFR (g/10min)		23 ○	44 x	4 x	24 ○	23 ○	17 ○	16 ○
レーザーマーキング部の視認性		○	○	○	x	x	x	x

[0054]

[Effect of the Invention]The resin-molding article printed by the laser marking by this invention is excellent in the feeling of jet black with the visibility of the mark part seen from the appearance surface side, and depth (high grade feeling). And in order to perform printing from the back side of an appearance surface, the appearance surface side maintains smooth nature, and does not have wear of the printing face by handling, and wear of the printing unit does not produce it. It excels also in mobility and shock resistance.

[0055]Also in material with difficult precise marking, and the use as which smooth nature is required of the appearance surface side, since laser radiation condition width can be dramatically made large, marking can be performed easily.

[0056]Since the mold goods by which laser marking is carried out can be constituted from single transparent resin further again, it is effective also in the improvement in recycling efficiency of a resin material.

[0057]thus, a feeling of jet black which is excellent in recycling efficiency and the smooth nature of an appearance surface, and is deep -- since clear black marking can be presented, it is effective as the resin products to which the display of a character, a sign, etc. is given, and parts.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-277729
(P2001-277729A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
B 4 1 M 5/26		C 0 8 J 5/00	C E Y 2 H 1 1 1
C 0 8 J 5/00	C E Y	7/00	3 0 2 4 F 0 7 1
	3 0 2	C 0 8 K 3/04	4 F 0 7 3
C 0 8 K 3/04		C 0 8 L 33/04	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/04		51/04	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-100625 (P2000-100625)

(22) 出願日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田中 秀典

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 三井 聡

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 北野 幸三

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 裏面レーザーマーキング用樹脂組成物及び樹脂成形品

(57) 【要約】

【課題】 リサイクル性及びレーザーマーキング部位の視認性および体裁面の平滑性に優れかつ意匠性に富んだ深みのある漆黒性（高級感）を呈するマーキング部が現出した成形品を提供する。

【解決手段】 ゴム質重合体存在下、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体及び芳香族ビニル系単量体等をグラフト重合してなるゴム含有グラフト共重合体と、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体及び芳香族ビニル系単量体等を重合してなる不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体とからなる熱可塑性樹脂にカーボンブラックを配合して成り、MFRが5～40 g/10 minである裏面レーザーマーキング用樹脂組成物。この組成物からの成形品の体裁面に対する裏面側にレーザー光線によるマーク部が所定形状の鏡像の形状で形成されているレーザーマーキングされた樹脂成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム質重合体(a) 20～80重量部の存在下に、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b) 50～90重量%、芳香族ビニル系単量体(c) 10～50重量%およびシアン化ビニル系単量体(d) 0～20重量%からなる単量体混合物80～20重量部をグラフト重合してなるゴム含有グラフト共重合体(A1) 20～60重量部と、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b) 50～90重量%、芳香族ビニル系単量体(c) 10～50重量%およびシアン化ビニル系単量体(d) 0～20重量%からなる単量体混合物を重合してなる不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1) 80～40重量部とからなる熱可塑性樹脂の100重量部に、カーボンブラック(C1) 0.0001～0.01重量部を配合して成り、MFR(220℃、9.8N荷重の条件)が5～40g/10minである裏面レーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項2】 全光線透過率が30%以上である請求項1に記載の裏面レーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の樹脂組成物を成形してなる裏面レーザーマーキング用樹脂成形体。

【請求項4】 請求項1又は2記載の樹脂組成物を成形してなる樹脂成形品にレーザー光線照射によるマーク部が成形品の体裁面に対する裏面側に所定形状の鏡像の形状で形成され、所定形状が体裁面側から視覚的に認知されることを特徴とするレーザーマーキングされた樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、裏面レーザーマーキング用樹脂組成物やレーザーマーキングされた成形品の改良に関するものである。さらに詳しくは、リサイクル性およびレーザーマーキングされた部位の視認性、および体裁面の平滑性に優れ、かつ意匠性に富んだ深みのある漆黒性(高級感)を呈するマーク部が形成され、マーキング時の黒色発色するレーザー光線照射条件幅を著しく広くとることができるレーザーマーキングされた樹脂成形品やそのための樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂成形品に印字または表示する方法として、従来はシルク印刷、タンポ印刷などの各種印刷による方法、印刷されたフィルムまたはシールを貼り付ける方法が中心に行われてきた。ところが、近年になって、リサイクル性や表示コストなどの問題から、レーザー光線による印字が簡便かつ効率的に行えるため注目を集めている。また、熱可塑性樹脂成形品よりなる各種製品の外観もより意匠性の高い外観が求められ、透明または半透明の熱可塑性樹脂成形品よりなる製品が増えてきている。

【0003】 これらレーザーマーキングの技術的方法と

して、例えば、カーボンブラックまたはグラファイトを材料にブレンドする方法(特開昭57-116620号公報)、(メタ)アクリル酸エステル系単量体とビニル系単量体からなる共重合体をゴム含有スチレン系樹脂にブレンドする方法(特開平8-112968号公報)など、レーザーマーキングに好適な組成物が提案されている。

【0004】 また、透明または半透明な樹脂からなる成形品に、視覚的に認知可能な加飾を行う方法として、例えば、被加飾部の裏面全体に加飾塗膜層を形成した後、レーザー光照射により加飾塗膜層を部分的に除去して打ち抜き部を形成する方法(特公昭64-58377号公報)、成形品本体の裏面にレーザー光を吸収し得る着色層を形成し、着色層にレーザー光線を照射して部分的に燃焼除去する方法(特公昭64-58529号公報)などのレーザーマーキング方法も提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、カーボンブラックをブレンドした材料で成形されたキートップなどの成形品の体裁面側に黒色のレーザーマーキングを行った場合、マーキング部が摩滅しやすい問題がある。また、(メタ)アクリル酸エステル系単量体とビニル系単量体からなる共重合体をゴム含有スチレン系樹脂にブレンドする方法では、レーザー照射部が発泡して白く発色するので黒色のマーク部を形成することが難しいという問題がある。透明な成形品へ黒色のマーキングを行う場合には、マーキング表面の平滑性とマーキング部分の漆黒性とを両立させることが非常に難しく、さらに、マーキング時の黒色発色するレーザー光線照射条件幅が非常に狭いという問題もある。

【0006】 また、加飾塗膜層を透明樹脂成形品に塗布した場合、透明樹脂成形品部分と加飾塗膜層とを分別することが非常に難しく、リサイクル性に問題があった。さらに、レーザー光線で加飾塗膜層を除去する際、加飾塗膜層のみが除去され、成形品本体の透明樹脂成形品にレーザー光線の浸食が及ばぬようにレーザー光線照射条件を調整する必要があった。

【0007】 そこで、本発明は、上記問題を解消し、リサイクル性およびレーザーマーキングされた部位の視認性、および体裁面の平滑性に優れ、かつ深みのある漆黒感鮮明な黒色マーキングが現出した成形品を提供することを主な目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的の達成のためには、特定の熱可塑性樹脂より成る熱可塑性樹脂成形品に対し、体裁面の裏側より目的とする所定形状の鏡像となる形状をレーザー光線の照射により現出させることが、耐摩滅性に優れ、深みのある漆黒性(高級感)を呈するマーキングとすることができ、さらに、マーキング時の黒色発色するレーザー光線照射条件幅を著しく広くとる

ことができることを見出し、本発明をなすに至った。

【0009】即ち、本発明の裏面レーザーマーキング用樹脂組成物は、ゴム質重合体(a)20～80重量部の存在下に、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b)50～90重量%、芳香族ビニル系単量体(c)10～50重量%およびシアン化ビニル系単量体(d)0～20重量%からなる単量体混合物80～20重量部をグラフト重合してなるゴム含有グラフト共重合体(A1)20～60重量部と、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b)50～90重量%、芳香族ビニル系単量体(c)10～50重量%およびシアン化ビニル系単量体(d)0～20重量%からなる単量体混合物を重合してなる不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1)80～40重量部とからなる熱可塑性樹脂の100重量部に対し、カーボンブラック(C1)0.0001～0.01重量部を配合して成り、MFR(220℃、9.8N荷重の条件)が5～40g/10minであることを特徴とする。

【0010】また、本発明のレーザーマーキングされた樹脂成形品は、上記した樹脂組成物を成形して得られる熱可塑性樹脂成形品であって、かつ、レーザー光線照射によるマーク部が成形品の体裁面に対する裏面側に所定形状の鏡像の形状で形成され、所定形状が体裁面側から視覚的に認知されることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について説明する。

【0012】本発明で用いるゴム含有グラフト共重合体(A1)に用いられるゴム質重合体(a)としては、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン系ゴムなどであり、具体的にはポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリイソプレン、ポリ(ブタジエン-アクリル酸ブチル)、ポリ(ブタジエン-メタクリル酸メチル)、ポリ(アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸エチル)、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、ポリ(エチレン-イソプレン)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)などが挙げられる。

【0013】これらのゴム質重合体は、1種または2種以上の混合物で使用される。これらのゴム質重合体のうち、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、エチレン-プロピレンラバーが耐衝撃性の点で好ましく用いられる。

【0014】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(A1)および不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1)に用いる不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b)としては、炭素数1～6のアルキル基または置換アルキル基を持つアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルが好適であり、1種ま

たは2種以上を用いることができる具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチルおよび(メタ)アクリル酸2-クロロエチル等が挙げられるが、なかでもメタクリル酸メチルが好ましく使用できる。

【0015】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(A1)、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1)に用いる芳香族ビニル系単量体(c)の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、オルソメチルスチレン、パラメチルスチレン、パラ-t-ブチルスチレンおよびハロゲン化スチレンなどが挙げられ、1種または2種以上を用いることができる。なかでもスチレン、 α -メチルスチレンが好ましく、さらに好ましくはスチレンである。

【0016】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(A1)、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1)に用いるシアン化ビニル系単量体(d)の具体例としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどが挙げられ、1種または2種以上を用いることができる。中でもアクリロニトリルが耐衝撃性の点で好ましい。

【0017】ゴム含有グラフト共重合体(A1)におけるゴム質重合体(a)の含有量は、20～80重量部であることが必要である。20重量部未満であると耐衝撃性が劣り、80重量部を越えると分散性が低下し、成形品外観が悪くなる。中でも30～70重量部が好ましい。

【0018】また、ゴム含有グラフト共重合体(A1)における単量体混合物中の不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b)の割合は、50～90重量%であることが必要である。50重量%未満であると透明性が劣り、90重量%を越えると分散性が低下し成形品外観が悪くなる。中でも60～80重量%が好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体(A1)における単量体混合物中の芳香族ビニル系単量体(c)の割合は、10～50重量%であることが必要である。10重量%未満であると分散性が低下し、成形品外観が悪く、50重量%を越えると透明性が劣る。中でも20～40重量%が好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体(A1)における単量体混合物中のシアン化ビニル系単量体(d)の割合は、0～20重量%であることが必要である。20重量%を越えると成形品の外観が悪くなる。中でも0～10重量%が好ましい。

【0019】本発明における不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1)は、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b)50～90重量%、芳香族ビニル系単量体(c)10～50重量%およびシアン化

ビニル系単量体(d) 0~20重量%からなる単量体混合物を重合してなる共重合体である。不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b)が50重量%未満であると透明性が劣り、90重量%を越えると分散性が低下し、成形品外観が悪くなる。また、芳香族ビニル系単量体(c)が10重量%未満であると分散性が低下し、成形品外観が悪く、50重量%を越えると透明性が劣る。また、シアン化ビニル系単量体(d)が20重量%を越えると成形品の外観が悪くなる。中でも、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(b) 60~80重量%、芳香族ビニル系単量体(c) 20~40重量%、シアン化ビニル系単量体(d) 0~10重量%からなる単量体混合物からの共重合体である。

【0020】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ゴム含有グラフト共重合体(A1) 20~60重量部、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1) 80~40重量部からなる樹脂[(A1)+(B1)]の100重量部に対し、カーボンブラック(C1)が0.0001~0.01重量部、配合されてなる。ゴム含有グラフト共重合体(A1)が20重量部未満であり、かつ不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1)が80重量部を超えると耐衝撃性が低下し、ゴム含有グラフト共重合体(A1)が60重量部を超え、かつ不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1)が40重量部未満であると流動性が低下し成形性が劣る。

【0021】また、カーボンブラック(C1)が0.0001重量部未満であるとマーキング性が低下して、体裁面側からみたマーク部の視認性が悪くなる。0.01重量部を超えると透明性が低下して、マーク部を体裁面側から視認することが困難になる。なお、本発明にカーボンブラック(C1)としては特に限定はないが、サーマルブラック、ファーンズブラック、チャネルブラックなどが挙げられる。平均粒子径が50nm以上のものを使用することが、成形品の透明性の面でより好ましい。

【0022】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、MFR(220℃、98N荷重の条件)が5~40g/10minであることが必要である。MFRが5g/10min未満であると成形品の外観が悪く、成形性が劣る。MFRが40g/10minを超えると耐衝撃性が悪くなる。

【0023】この樹脂組成物のMFRを上記した所定水準とするには、前述の熱可塑性樹脂組成物における組成を、ゴム含有グラフト共重合体(A1) 20~60重量部と、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1) 80~40重量部(但しA1+B1=100重量部)の範囲内とすることなどの樹脂組成の調整により達成できる。

【0024】本発明においては、熱可塑性樹脂(D1)に必要な応じて、通常の添加剤、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-tert-ブチリ

デンービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのフェノール系酸化防止剤、トリス(ミックスド、モノおよびジノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニル・イソデシルホスファイトなどのリン系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピネート、ジミリスチルチオジプロピネートジアステリアルチオジプロピネートなどのイオウ系酸化防止剤、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)などの光安定剤、ヒドロキシルアルキルアミン、スルホン酸塩などの帯電防止剤、エチレンビスステアリルアミド、金属石鹸などの滑剤、有機染料などの着色剤なども添加することができる。

【0025】本発明で用いる共重合体(A1)、(B1)の製造方法に特に限定はなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法ならびにそれらの組み合わせによる重合法により製造することができる。ゴム質重合体による変性手段としては、主としてゴム質の存在下で、樹脂相を形成する単量体を乳化重合法、乳化-懸濁重合法、塊状重合法などでグラフト重合する方法が採用される。この際、機械的特性の観点からグラフト率は15~100%であることが好ましく、より好ましくは20~70%である。

【0026】本発明において熱可塑性樹脂に各種添加剤を配合して熱可塑性樹脂組成物を製造する際には、バンバリーミキサー、ロールおよび単軸または多軸押出機で溶融混練するなどの通常の種々の方法を採用すればよい。

【0027】本発明で用いる熱可塑性樹脂組成物は、成形品の裏面側に施されたマーク部の文字や図形等の形状が体裁面側から視覚的に認知することができる透明度を有するものであり、具体的には、当該樹脂組成物からなる肉厚1mmの成形品で測定された全光線透過率が30%以上であることが好ましく、さらに50%以上がより好ましい。成形品の肉厚1mmで測定された全光線透過率が30%未満であると成形品の透明性が著しく劣るので、体裁面側からマーク部を視覚的に認知することが困難になる。

【0028】本発明の熱可塑性樹脂組成物の対象とする裏面レーザーマーキング用は、レーザー光線照射によるマーク部の所定形状が体裁面側から視覚的に認知されるように、そのマーク部が成形品の体裁面に対する裏面側に所定形状の鏡像の形状で形成される用途である。

【0029】本発明の対象とする熱可塑性樹脂成形品は、成形品裏面側にレーザーマーキングすることが可能な成形品ならば特に限定はされないが、体裁面に平滑性が要求される部品、表示部の視認性に優れることが要求される部品、意匠性の高い装飾を付加したい部品等への適用が好ましい。

【0030】例えば、カーナビゲーター、カーオーディオおよびカーエアコンの操作部の表示・操作用部品、インストルメントパネルの表示用部品、シフトレバーの表示用部品、ステアリングのセンターカバーなど各種自動車内装部品、家庭用テレビゲーム機の筐体、操作用部品、ゲーム機用ソフト部品、および乗り物やロボットなどの内部電源を内蔵して可動、および／または発光する玩具の装飾用部品、液晶画面に表示および／または発光する携帯用玩具の装飾用および表示用部品など各種玩具部品、ラジオカセットやコンパクトディスク、ミニディスク、コンポ等の音響機器、ビデオデッキデジタルビデオディスクプレイヤー、レーザーディスクプレイヤー等の映像機器、および電気掃除機、電気炊飯器、電気冷蔵庫、電気洗濯機、電子レンジ等の表示用部品、操作用部品、装飾用部品、保管用および／または保護用カバーなど各種家庭用電化製品部品、パチンコ機の羽、チューリップ、アタッカー、クルーン、液晶画面等の各種役物、パチンコ盤面上の表示ランプおよび装飾パネル、パチンコ枠上の表示・装飾ランプおよび装飾パネル上皿、下皿、ハンドル等の操作部品、回胴式遊技機の筐体、装飾パネル、表示・装飾ランプ、操作部品など各種パチンコ機および回胴式遊技機部品、CD-ROM、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、ミニディスク、メモリースティック、メモリーカード、各種ゲーム用ソフト（特にゲーム用CD-ROM）等を収納するケース、パーソナルコンピューター、ノート型パソコン、DVDドライブやCDドライブなどの各種外部記録装置およびそのトレイ、液晶ディスプレイ、外部スピーカーシステム、スキャナープリンター、インターネットモデムの装飾用部品、表示用部品操作用部品など各種パーソナルコンピューター関連部品、コピー機、ファクシミリ、プリンター、シュレッダー、電話、携帯電話、ワードプロセッサ、各種事務用品の表示用部品、操作用部品、装飾用部品など各種オフィス・オートメーション機器部品、室内加飾用ランプ置物などの室内インテリア用品部品などが挙げられる。

【0031】また、成形品においてレーザーマークを付す部分の肉厚は特に限定されないが、成形品肉厚は3mm以下であることが、透明性およびマーク部を体裁面から見た時の深みのある漆黒感（高級感）を得るために好ましく、成形品肉厚1mm以下がより好ましい。

【0032】本発明のレーザーマーキングされた熱可塑性樹脂成形品は、より視認性や意匠性を高めるためには、マークが付された樹脂成形品の内部側に光源が配設される構造の製品に組み込み、光源から照射される光がレーザーマーク付き樹脂成形品の裏面側から体裁面へと通過するようにして、所定形状が体裁面側から視覚的に認知され易い構造とすることが好ましい。なお、その光源としては、発光ダイオードが好ましく、さらに、発光の異なる2種類以上の発光ダイオードを使用すること

が、視認性および意匠性をより高めるために好ましく、表示用部品、操作用部品、装飾用部品への適用が好適である。

【0033】本発明の熱可塑性樹脂成形品は、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形、ガスアシスト成形等の熱可塑性樹脂成形に用いられる通常の方法によって成形して製造すればよく、特に制限されるものではない。

【0034】本発明の熱可塑性樹脂成形品には、その体裁面に対応する裏面側に、所定形状の鏡像の形状のマーク部が形成されるようにレーザー光線を照射することにより、所定形状が体裁面側から視覚的に認知される成形品を製造することができる。

【0035】そのレーザー光線照射の方法は、通常の方法で行えばよく、例えば、Nd:YAGレーザーマーカ（レーザー光線波長1064nm）等により印字が可能である。具体的には、Nd:YAGレーザーマーカ（electrox社製”Scriba2”）を用いて、波長1064nmのレーザー光線により、レーザー出力50～100%（100%=17W）でマーキングを行い、レーザーマーキングによるマーク部が裏面側に形成された当該成形品を製造することができる。

【0036】本発明の樹脂成形品にレーザーマーキングにより付された所定形状は、表示しようとする文字や図形等の形状そのままの部分にレーザー光照射をしてマーク部とするポジ型表示であってもよいし、また、逆に表示しようとする文字や図形等の形状部分を除く周囲部分をレーザー光照射をしてマーク部とするネガ型表示であってもよい。このポジ型、ネガ型はそれぞれ写真における陽画、陰画と同じ像を意味するものであり、表示使用とする文字や図形等はポジ型では不透明な黒形状として視覚的に認知され、また、ネガ型では光が透過された明るい部分として視覚的に認知される。

【0037】〔物性の測定法〕本発明の熱可塑性樹脂（D1）に関する特性の測定方法を下記する。

【0038】（1）耐衝撃性（Izod衝撃強さ）
熱可塑性樹脂組成物から射出成形機により試験片を作成し、ASTM D256（12.7mmノッチ付き、23℃）に準じて測定した。Izod衝撃強さが50J/m未満のものを不良（×）、50J/m以上のものを良好（○）とした。

【0039】（2）流動性（MFR）
ISO 1133に準じて、220℃、98N荷重の条件下で測定した。5g/10min未満および40g/10minを超えるものを不良（×）、5～40g/10minのものを良好（○）とした。

【0040】（3）全光線透過率（透明性）
熱可塑性樹脂組成物から射出成形機により角板（縦80mm×横80mm×肉厚1mm）を作成し、東洋精機（株）製直読ヘイズメーターにより当該角板の厚み方向

の全光線透過率 (%) を測定した。

【0041】(4) レーザーマーキング部の視認性熱可塑性樹脂(D1)から射出成形機により角板(縦80mm×横80mm×肉厚1mm)を作成した。次に、当該成形品の裏面側に、Nd:YAGレーザー(electrox社製“Scriba2”)を用いて所定形状の鏡像の形状(アルファベットの“TORAY”の文字の鏡像の形状)をレーザー光線により印字した。このとき、体裁面側より見たマーク部を目視にて観察し、印字された文字が判別できたものを良好(O)、判別できなかったものを不良(X)とした。

【0042】

【実施例】以下に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【0043】[参考例1:ゴム含有グラフト共重合体(A1-1)の製造]窒素置換した反応器に、純水120部、ブドウ糖0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部および重量平均粒子径0.2μmのポリブタジエンラテックス50部(固形分換算)を仕込み、攪拌しながら反応器内の温度を65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点を重ね合開始としてメタクリル酸メチル36部、スチレン12部、アクリロニトリル2部およびt-ブチルメタクリレート0.3部からなる混合物を5時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロパーオキサイド0.25部、オレイン酸カリウム2.5部および純水25部からなる水溶液を7時間かけて連続滴下し、反応を完結させた。得られたゴム含有グラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和後、洗浄、濾過、乾燥してゴム含有グラフト共重合体(A1-1)を得た。

【0044】得られたゴム含有グラフト共重合体のグラフト率は45wt%であった。なお、このグラフト率は、次の方法で測定した。グラフト共重合体の所定量(m)にアセトンを加え、3時間還流し、この溶液を8800r.p.m.(10000G)で40分間遠心分離後、不溶分を濾過し、この不溶分を60℃で5時間減圧乾燥し、重量(n)を測定し、下記式によりグラフト率を算出した。ここで、L(wt%)はグラフト共重合体中のゴム含有量であり、ここで得られた共重合体のゴム含有量は40wt%であった。

$$\text{グラフト率 (wt\%)} = \{ [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \} \times 100$$

【0045】[参考例2:不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(B1)の製造]容量が20Lで、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、懸濁安定剤として特公昭45-24151号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次にメタクリル酸メチル72部、スチレン24

部、アクリロニトリル4部およびt-ブチルメタクリレート0.2部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し重合を開始した。15分かけて反応温度を65℃まで昇温したのち、50分かけて100℃まで昇温した。以降は、通常の方法に従って、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、メタクリル酸メチル系共重合体(B1)を得た。

【0046】[参考例3:ゴム含有グラフト共重合体

(A1-2)の製造]窒素置換した反応器に純水120部、ブドウ糖0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部及びポリブタジエンラテックス(ゴム粒子径0.3μm,ゲル含有率85%)50部(固形分換算)を仕込み、攪拌しながら反応器内の温度を65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点を重ね合開始としてモノマ(スチレン35部、アクリロニトリル15部)及びt-ブチルメタクリレート0.3部からなる混合物を5時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロパーオキサイド0.25部、オレイン酸カリウム2.5部及び純水25部からなる水溶液を7時間かけて連続滴下し、反応を完結させた。得られたグラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和後、洗浄、濾過、乾燥してゴム含有グラフト共重合体(A1-2)を得た。

【0047】[参考例4:カーボンブラック(C1)]

1次平均粒子径が84nmのカーボンブラック(三菱化学(株)製三菱カーボンブラック #860)

[参考例5:有機染料(C2)]

C2-1: 黄色有機染料(有本化学工業社製“Plast Yellow”8000)

C2-2: 赤色有機染料(有本化学工業社製“Plast Red”8370)

C2-3: 青色有機染料(有本化学工業社製“Plast Blue”8520)

【0048】[実施例1~7]参考例1~3で得られた各共重合体、および参考例4~5記載の着色剤を表1に示す割合(重量部)にてヘンシェルミキサーで混合した後、40mmφ押出機(日本プラコン社製)により熔融押出し、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物の評価結果は表1に示す通り、耐衝撃性、流動性、透明性に優れていた。さらに、得られた熱可塑性樹脂組成物から射出成形機により角板(縦80mm×横80mm×肉厚1mm)を作成した。得られた角板の裏面側に、Nd:YAGレーザー(electrox社製“Scriba2”)を用い、レーザー出力80%(100%=17W)で、アルファベット文字“TORAY”の鏡像の形状をレーザー光線により印字した。

【0049】レーザーマーキングされた成形品におけるマーク部の視認性は、いずれも、視認性、印字された文字輪郭の緻密性、および深みのある漆黒感(高級感)に

優れていた。

【0050】

表1

*【表1】

*

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ゴム含有グラフト 共重合体 (A1)	A1-1	30	30	50	50	30	30	30
	A1-2							
不飽和カルボン酸アルキルエステル 共重合体 (B1)		70	70	50	50	70	70	70
カーボンブラック (C1)		0.0005	0.005	0.0005	0.005	0.0005	0.0005	0.0005
有機染料 (C2)	C2-1					0.01		
	C2-2						0.01	
	C2-3							0.01
全光透過率 (%)		87	66	85	62	67	58	45
1200 衝撃強さ (J/m)		181 ○	129 ○	172 ○	170 ○	127 ○	129 ○	126 ○
MFR (g/10min)		23 ○	22 ○	17 ○	16 ○	23 ○	24 ○	22 ○
レーザーマーキング部の視認性		○	○	○	○	○	○	○

【比較例1～3】樹脂組成物組成を表2に示す割合（重量部）に変更した以外は実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂組成物、熱可塑性樹脂成形品（角板）を作成し、レーザーマーキングしてレーザーマーキングされた樹脂成形品を製造した。それらの評価結果は表2に示すとおり、レーザーマーキング後の体裁面側より見たマーク部は、視認性良好であったが、比較例1、2は耐衝撃性が著しく悪く、また、比較例3は流動性が著しく悪く、工業的製品には不適當なものであった。

【0051】【比較例4および5】カーボンブラック（C1）の添加量を増減した以外は実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂組成物、熱可塑性樹脂成形品（角板）を作成し、レーザーマーキングしてレーザーマーキングされた樹脂成形品を製造した。それらの評価結果は表2に示すとおり、レーザーマーキング後の体裁面側より見

たマーク部は、視認性良好であったが、比較例4はカーボンブラック未配合のためにマーキングが全く施されず、比較例5はカーボンブラック量が過剰なために成形品の透明性が著しく低く、体裁面側より見たマーク部の印字文字の判別ができなかった。

30 【0052】【比較例6および7】共重合体（A1-1）を共重合体（A1-2）に変更した以外は実施例1、2と同様にして、熱可塑性樹脂組成物、熱可塑性樹脂成形品（角板）を作成し、レーザーマーキングしてレーザーマーキングされた樹脂成形品を製造した。それらの評価結果は表2に示すとおり、成形品の透明性が著しく低く、体裁面側より見たマーク部の印字文字の判別ができなかった。

【0053】

【表2】

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ゴム含有グラフト 共重合体 (A1)	A1-1	10		70	30	30		
	A1-2						30	30
不飽和カルボン酸アルキルエステル 共重合体 (B1)		90	100	30	70	70	70	70
カーボンブラック (C1)		0.0005	0.0005	0.0005		0.1	0.0005	0.005
有機染料 (C2)	C2-1							
	C2-2							
	C2-3							
全光線透過率 (%)		89	92	71	92	13	6	2
Izod衝撃強度 (J/m)		42 ×	18 ×	281 ○	170 ○	127 ○	185 ○	179 ○
MFR (g/10min)		23 ○	44 ×	4 ×	24 ○	23 ○	17 ○	16 ○
レーザーマーキング部の視認性		○	○	○	×	×	×	×

【0054】

【発明の効果】本発明によるレーザーマーキングで印字された樹脂成形品は、体裁面側より見たマーク部の視認性および深みのある漆黒感（高級感）に優れている。しかも、体裁面の裏側から印字を行うため、体裁面側は平滑性を保ち、かつ取扱いによる印字面の摩耗がなく印字部の摩滅が生じない。さらに、流動性および耐衝撃性にも優れている。

【0055】また、緻密なマーキングが難しい材料や、体裁面側に平滑性が要求される用途においても、レーザ*

*一照射条件幅を非常に広くすることができるため容易にマーキングを行うことができる。

【0056】さらにまた、レーザーマーキングされる成形品は単一の透明樹脂で構成することができるので、樹脂材料のリサイクル性向上にも有効である。

【0057】このように、リサイクル性および体裁面の平滑性に優れ、かつ深みのある漆黒感鮮明な黒色マーキングを呈することができるので、文字・記号等の表示が付される樹脂製品類や部品類として有効である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C08L 51/04

識別記号

FI
B41M 5/26

デマコード' (参考)

S

Fターム(参考) 2H111 HA14 HA23 HA32
4F071 AA31 AA77 AA88 AB03 AD02
AE09 AF30 AF30Y AH06
BA01 BB03 BB05 BB06 BB09
BC03
4F073 AA32 BA18 BA46 BB02 BB09
CA53
4J002 BB16X BG02W DA036 FA086
FD040 FD050 FD070 FD096
FD100 FD170